

DS
PRV SE 99/00086
 PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
 Patentavdelningen

| | |
|-------|-------------|
| REC'D | 02 MAR 1999 |
| WIPO | PCT |

09/463598

5

**Intyg
Certificate**

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.



(71) *Sökande* *Aspen Petroleum AB, Göteborg SE*
Applicant (s)

(21) *Patentansökningsnummer* *9800152-2*
Patent application number

(86) *Ingivningsdatum* *1998-01-22*
Date of filing

Stockholm, 1999-02-23

*För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office*

Evy Morin
Evy Morin

*Avgift
Fee*

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Frostresistent värme/kylfluid

Tekniskt område

Föreliggande upfinning avser en frostresistent vattenhaltig värme/kylfluid

5 innehållande alkalisalter av ättiksyra och/eller myrsyra. Värme/kylfluiden är avsedd för transport av kyla eller värme i industriella kylanläggningar, kylsystem i fartyg och fordon, kylsystem för skridskois i sportanläggningar, värmeväxlare, fjärrvärmesystem, värmepumpar, solfångare etc.

10 Uppfinningens bakgrund

Frostresistens i vattenhaltiga värme/kylfluider erhålls vanligen genom tillsats av etylen-glykol. Etylenglykol är en vätska som är obegränsat blandbar med vatten, den uppvisar låg brand- och explosionsrisk och är frostresistent samt färg- och luktlös. Den lägsta stelningspunkten (-57°C) hos en glykol-vattenblandning har man vid en etylen-glykol-halt på 60 volyms-%. Nackdelen med etylen-glykol är emellertid dess höga giftighet. Därmed utgör den ett miljöhot om den hamnar i hav, sjöar och vattendrag, exempelvis om kylvätska släpps eller läcker ut.

20 Genom EP-B-0 306 972 är en helt eller delvis glykolfri frostresistent vattenhaltig kylfluid känd, vilken innehåller en tillsats av natriumacetat och natriumformiat eller kaliumacetat och kaliumformiat i vissa mängdförhållanden. Man kan med denna fluidkomposition uppnå en frystemperatur på -70°C eller lägre. Fluidkompositionen uppvisar samtliga fördelar med den konventionella glykol-vattenblandningen, samtidigt som den inte uppvisar dennas giftighet.

25 Den ovan angivna kylfluiden innehåller emellertid starka joner varvid det är mycket viktigt att ha ett gott korrosionsskydd. I EP-B-0 306 972 beskrivs att man som korrosionsskydd använder bensoesyra, natriumbensoat, kaliumbensoat eller bensotraizol. Dessa är filmbildande kemikalier. Den bildade filmen skyddar metallytor från korrosionsangrepp. Filmskiktet måste vara intakt över hela metallytan för att inte

riskera lokala korrosionsangrepp. En nackdel med filmen är en försämrad värmeöverföring mellan metallytan och kylfluiden.

Uppfinningens ändamål och viltigaste kännetecken

5 Ändamålet med föreliggande uppfinning är att erbjuda en korrosionsskyddad värme/kylfluid av det inledningsvis nämnda slaget vilken uppvisar en hög värmeöverföring mellan metallyta och fluid samtidigt som korrosionsskyddet är gott. Detta har uppnåtts genom att den innehåller en korrosionsinhibitor i form av en blandning av en C_5 - C_{16} monokarboxylsyra eller alkali-, ammonium- eller aminsalter av 10 sagda syra, en C_5 - C_{16} dikarboxylsyra eller alkali-, ammonium- eller aminsalter av sagda syra samt en triazol.

Halten alkalisalter av ättiksyra och/eller myrsyra i värme/kylfluiden bör företrädesvis vara mellan 5 och 50 vikts-% räknat på fluidens totala vikt.

15 Värme/kylfluiden innehåller företrädesvis mellan 0,4 och 10 vikts-% företrädesvis mellan 0,5 och 2 vikts-% av korrosionsinhibitorn enligt ovan räknat på den totala vikten av alkalisalterna av ättiksyra och/eller myrsyra.

20 *Beskrivning av uppfinningen*

Det är genom ovan nämnda EP-B-0 306 972 känt att tillsats av alkalisalter av vissa anjoner, huvudsakligen acetater och formiater, till vatten resulterar i en kraftig frys punktssänkning av ett vattenhaltigt medium. Fryspunktssänkningen blir speciellt stor vid vissa blandningsförhållanden av de ingående salterna.

25 Värme/kylfluiden enligt uppfinningen innehåller mellan 5 och 50 vikts-% alkalisalter av ättiksyra och/eller myrsyra räknat på fluidens vikt, framför allt natriumacetat, kaliumacetat, natriumformiat och/eller natriumformiat. De ingående salterna kan förekomma i alla inbördes blandningsförhållanden, dvs. enbart ett av salterna eller två eller flera salter i blandning med varandra. Beroende dels på den totala salthalten och

dels på salternas blandningsförhållanden erhålls olika frys punktssänkning för fluiden. I fluiden kan även ingå andra frys punktsnedsättande tillsatser, t ex urea.

Värme/kylfluiden enligt uppföringen är en stark jonlösning varvid betydelsen av ett effektivt korrosionsskydd är extra stor. I EP-B-0 306 972 beskrivs tillsats av en korrosionsinhibitor i form av bensoesyra, natriumbensoat, kaliumbensoat eller bensotraizol, vilka är filmbildande kemikalier som skapar en skyddande film på metallytor och därmed skyddar dem från korrosionsangrepp. Som omtalats ovan är nackdelarna med denna typ av korrosionsinhibitorer dels att filmskiktet måste vara intakt över hela metallytan för att korrosionsskyddet skall bli effektivt och lokala korrosionsangrepp undvikas och dels att värmeöverföringen mellan metallyta och värme/kylfluid försämras.

Det har nu enligt uppföringen överraskande visat sig att en tillsats en korrosionsinhibitor i form av en blandning av en C_5 - C_{16} monokarboxylsyra eller alkali-, ammonium- eller aminsalter av sagda syra, en C_5 - C_{16} dikanboxylsyra eller alkali-, ammonium- eller aminsalter av sagda syra samt en triazol förutom ett fullgott korrosionsskydd även ger en mycket bra värmeöverföring mellan metallyta och fluid.

En korrosionsinhibitor av detta slag finns beskriven i US-A-4,647,392. Korrosionsinhibitorn är enligt nämnda referens avsedd att användas i glykol-vattenblandningar. Användning som korrosionsinhibitor i saltlösningar av det slag som uppföringen avser finns dock inte antytt i det amerikanska patentet.

Mängden av de i korrosionsinhibitorn ingående komponenterna kan variera mellan 0,02 och 3 vikts-% räknat på fluidens vikt för vardera av monokarboxylsyran och dikanboxylsyran eller alkali-, ammonium- eller aminsalterna av sagda syra. Mängden triazol kan variera mellan 0,02 och 2 vikts-% räknat på fluidens totala vikt.

Den totala halten av korrosionsinhibitorn bör vara mellan 0,4 och 10 vikts-% företrädesvis mellan 0,5 och 2 vikts-% räknat på fluidens vikt.

Korrosionsinhibitorn innehåller en blandning av tre huvudkomponenter, nämligen en monokarboxylsyra, en dikarboxylsyra och en triazol. Monokarboxylsyran är företrädesvis en alifatisk C₅-C₁₆ monokarboxylsyra, företrädesvis vald från gruppen oktansyra, nonansyra, dekansyra, undekansyra eller dodekansyra, 2-etylhexansyra och neodekansyra.

Dikarboxylsyran är företrädesvis antingen en C₈-C₁₂ alifatisk dikarboxylsyra vald från gruppen suberinsyra, azealinsyra, sebacinsyra, undekandisyra, dodekandisyra och

10 disyran av dicyklopentandien eller en C₈-C₁₂ aromatisk dikarboxylsyra, företrädesvis tereftalsyra.

Triazolen är företrädesvis tolyoltriazol eller bensoetriazol.

Kombinationen av mono- och dikarboxylsyra eller dess salter ger en synergistisk effekt 15 vad beträffar korrosionsskydd av metallytor jämfört med användning av enbart den ena typen av syra. Triazolen används specifikt som kopparskydd.

Andra konventionella korrosionshämmande komponenter kan naturligtvis även ingå i 20 värme/kylfluiden enligt uppförningen

Exempel

För att testa värmeöverföringskarakteristik användes ett system där vätska som skall 25 testas cirkulerar med ett konstant volymflöde och under konstant tryck. Denna vätska passerar en metallkupong på vilken en värmningsanordning är applicerad. Vätskans temperatur hålls konstant med hjälp av en kylslinga. Metallkupongens temperatur mäts och registreras över tiden. En ökning av temperaturen i metallkupongen visar en relativ försämring i värmeöverföringsförmågan över samma tid

De testade vätskorna uppvisade följande sammansättning:

| INGÅENDE KOMPO- NENT (vikts-%) | Referens - Kylluid med konventionell inhibitor | Test - Kylluid med inhi- bitor enligt uppfinningen |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Vatten | 49,8 | 60 |
| Kaliumacetat | 31,2 | 31,2 |
| Kaliumformiat | 7,8 | 7,8 |
| Natriumbensoat | 1,1 | - |
| Tolytriazol | 1,7 | - |
| Borax | 0,3 | - |
| Natriummetafosfat | 1 | - |
| Natriumnitrat | 1,8 | - |
| Natriumsilikat | 0,3 | - |
| Glycerin | 5 | - |
| Korrosionsinhibitor enl. uppförningen | - | 1 |

Följande resultat erhölls beträffande värmeöverföringskarakteristiken:

| Testlängd (h) | Referens Kupongtemperatur (°C) | Test Kupongtemperatur (°C) |
|---------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| 0 | 170 | 170 |
| 10 | 181 | 171 |
| 20 | 183 | 171 |
| 30 | 184 | 171,5 |
| 40 | 186 | 171 |
| 45 | 188 | 171,5 |

Som framgår av dessa resultat gav testvätskan, vilken innehöll en tillsats av en korrosionsinhibitor enligt uppfinningen, en mycket liten ökning av temperaturen i metallkupongen över tiden, vilket visar på en bibehållen hög väremöverföring mellan

metallytan och fluiden. Referensen däremot, vilken innehöll en konventionell korrosionsinhibitor väsentligen i enlighet med EP 306,972, uppvisade en märkbar ökning av temperaturen i metallkupongen över tiden och därmed en relativ försämring i värmeförföringsförmågan över samma tid.

5

Denna skillnad antas bero på att korrosionsinhibitorn i referensfluiden bildar en film mellan fluid och metallyta, vilken försämrar värmeförföringen. En sådan filmbildning förmodas däremot inte ske vid användning av korrosionsinhibitorn enligt uppfinningen.

■ Patentkrav

5 1. Frostresistent vattenhaltig värme/kylfluid innehållande alkalisalter av ättiksyra och/eller myrsyra,
kännetecknad av att den även innehåller en korrosionsinhibitor i form av en blandning av en C₅-C₁₆ monokarboxylsyra eller alkali-, ammonium- eller aminsalter av sagda syra, en C₅-C₁₆ dikarboxylsyra eller alkali-, ammonium- eller aminsalter av sagda syra samt en triazol.

10 2. Kylfluid enligt patentkrav 1,
kännetecknad av att den innehåller mellan 5 och 50 vikts-% alkalisalter av ättiksyra och/eller myrsyra räknat på fluidens vikt.

15 3. Kylfluid enligt patentkrav 1 eller 2,
kännetecknad av att den innehåller mellan 0,4 och 10 vikts-% företrädesvis mellan 0,5 och 2 vikts-% av korrosionsinhibitorn räknat på den totala vikten av kylfluiden.

20 4. Kylfluid enligt något eller några av föregående patentkrav,
kännetecknad av att den innehåller mellan 0,02 och 3 vikts-% av monokarboxylsyran eller alkali-, ammonium- eller aminsalter av sagda syra räknat på den totala vikten av kylfluiden.

25 5. Kylfluid enligt patentkrav 4,
kännetecknad av att den innehåller mellan 0,02 och 3 vikts-% av dikarboxylsyran eller alkali-, ammonium- eller aminsalter av sagda syra räknat på den totala vikten av kylfluiden.

6. Kylfluid enligt patentkrav 4 och 5,
kännetecknad av att den innehåller mellan 0,02 och 2 vikts-% triazol räknat på
den totala vikten av kylfluiden.

5 7. Kylfluid enligt något eller några av föregående patentkrav,
kännetecknad av att sagda monokarboxylsyra är en alifatisk C_5 - C_{16}
monokarboxylsyra, företrädesvis vald från gruppen oktansyra, nonansyra, dekansyra,
undekansyra eller dodekansyra, 2-etylhexansyra och neodekansyra.

10 8. Kylfluid enligt något eller några av föregående patentkrav,
kännetecknad av att sagda dikarboxylsyra är en C_8 - C_{12} alifatisk
dikarboxylsyra vald från gruppen suberinsyra, azealinsyra, sebacinsyra, undekandisyra,
dodekandisyra och disyran av dicyklopentandien.

15 9. Kylfluid enligt något eller några av föregående patentkrav,
kännetecknad av att sagda dikarboxylsyra är en C_8 - C_{12} aromatisk
dikarboxylsyra, företrädesvis tereftalsyra.

20 10. Kylfluid enligt något eller några av föregående patentkrav,
kännetecknad av att triazolen är tolyltriazol eller bensotriazol.

Sammandrag

Frostresistent vattenhaltig värme/kylfluid innehållande alkalisalter av ättiksyra och/eller myrsyra och vilken som korrosionsinhibitor innehåller blandning av en C₅-C₁₆ monokarboxylsyra eller alkali-, ammonium- eller aminsalter av sagda syra, en C₅-C₁₆ dikarboxylsyra eller alkali-, ammonium- eller aminsalter av sagda syra samt en triazol.